

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-033293

(43)Date of publication of application : 10.03.1979

(51)Int.Cl.

C01B 31/10

(21)Application number : 52-099124

(71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 18.08.1977

(72)Inventor : TAKEUCHI TATSURO
TSUKAKAWA MASAKI
KIMOTO RYUZO

(54) PREPARATION OF ACTIVATED CARBON

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain activated carbon with many fine holes of large hole diameters, by adding specified amounts of K or Na cpd. as a first component and Ca cpd. as a second component to carbonaceous material, wherein the ratio of the former and the latter cpds. calculated as metals being restricted.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

H

⑬日本国特許庁
公開特許公報

⑭特許出願公開
昭54—33293

⑮Int. Cl.²
C 01 B 31/10

識別記号

⑯日本分類
14 E 331

庁内整理番号
6765—4G

⑰公開 昭和54年(1979)3月10日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑱活性炭の製造法

⑲特 願 昭52—99124

⑳出 願 昭52(1977)8月18日

㉑発 明 者 竹内辰郎
近江八幡市緑町4丁目772番地
8

㉒発 明 者 東河正樹
高槻市深沢町1丁目13番地2

同 木本隆造
茨木市玉瀬町21番地13号

㉓出 願 人 武田薬品工業株式会社
大阪市東区道修町2丁目27番地

㉔代 理 人 弁理士 松居祥二

明 細 書

1. 発明の名称

活性炭の製造法

2. 特許請求の範囲

炭素質原料を酸性性ガスを用いて賦活して活性炭を製造するに際し、炭素質原料にカリウムおよび(または)ナトリウム化合物(第1成分)およびカルシウム化合物(第2成分)の一方または双方を添加して、炭素質原料中の第1成分および第2成分の含有量を金属としてそれぞれ0.2〜5重量%とし、かつ第1成分と第2成分の金属としての重量比が $\frac{Ca}{Na} + K \geq 0.5$ を満足するように調整することを特徴とする活性炭の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は活性炭製造のガス賦活法により細孔直径の大きい細孔を多く有する活性炭を製造する方法に関する。

活性炭の吸着能力は単に細孔総容積のみならず被吸着物質の分子の大きさと活性炭細孔径の大きさに左右される。一般に分子の大きな被吸着物質

は細孔直径の大きな細孔を多く有する活性炭によく吸着され、また分子の小さな被吸着物質は直径の小さな細孔を多く有する活性炭によく吸着される。したがって被吸着物質の分子の大きさにより適度な径の細孔を有する活性炭を選択する必要がある。一方活性炭の細孔はその直径が小さいものから大きなものまで幅広く分布しており、その細孔径分布は製造条件によっても多少は変るが、多くは炭素質原料の種類に委ねられ、従来の方法において同一原料を用いた場合は一定の細孔径分布を有する活性炭しか得られない。したがって細孔径分布の異なる活性炭を得るためにはそのために原料を変えなければならない。また一般にガス賦活法によつて得られる活性炭は直径の小さい細孔が多く分布しており高分子物質の吸着には有利でない。

本発明者らはこれらの点に鑑み種々研究した結果、炭素質原料にCa、Na、Kを加えて炭素質原料中のCa、Na、Kの絶対量および比を特定の範囲内に調整することにより活性炭の細孔直径

を大きくしうること、また $Ca/Na+K$ 比を特定範囲内で変化させることにより同一原料を用いて種々の細孔径分布を有する活性炭を製造する方法を見いだした。

すなわち本発明は、炭素質原料を酸化性ガスを用いて賦活して活性炭を製造するに際し、炭素質原料にカリウムおよび(または)ナトリウム化合物(第1成分)およびカルシウム化合物(第2成分)の一方または双方を添加して、炭素質原料中の第1成分および第2成分の含有量を金属としてそれぞれ0.2~3重量%とし、かつ第1成分と第2成分の金属としての重量比が $\frac{Ca}{Na+K} \geq 0.5$ を満足するように調整することを特徴とする活性炭の製造法である。

上記炭素質原料としては、従来活性炭の原料として用いられているものであればいかなるものでもよく、たとえば蘆薈炭、亜炭、泥炭、無煙炭、木炭、ヤシ殻炭、石油ピッチ、アスファルトなどがあげられるが、なかでも蘆薈炭、ヤシ殻炭が好ましく用いられる。

- 3 -

リウム等の有機カリウム化合物などが、またナトリウム化合物としては、たとえば炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、酸化ナトリウム、水酸化ナトリウム等の無機ナトリウム化合物、酢酸ナトリウム、シユウ酸ナトリウム等の有機ナトリウム化合物などがあげられる。

また、上記カルシウム化合物としては、たとえば炭酸カルシウム、ホウ酸カルシウム、リン酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム等の無機カルシウム化合物、酢酸カルシウム、シユウ酸カルシウム等の有機ナトリウム化合物などがあげられる。

上記カリウム化合物、ナトリウム化合物、カルシウム化合物は、このままもしくは水などの適当な溶媒に溶かして炭素質原料に添加される。これらは、第1成分および第2成分中のナトリウム、カリウムの絶対量が炭素質原料中にそれぞれ0.

- 5 -

本発明において使用されるカリウム化合物、ナトリウム化合物、カルシウム化合物は有機化合物、無機化合物のいずれでもよく、それらの中にカリウム、ナトリウム、カルシウムを含む低分子化合物、高分子化合物または各種化合物の混合物であつて、これらの中にカリウム、ナトリウム、カルシウムを有機化合物の場合はそれぞれ0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、無機化合物の場合はそれぞれ5重量%以上含んでいるものであればいかなるものでもよい。分子量の特定できない高分子化合物または各種化合物の混合物中にカリウム、ナトリウム、カルシウムがそれぞれ規定量含まれているかどうかはJIS-K-0121原子吸光分析方法通則に記載の方法により測定することができる。

上記カリウム化合物としては、たとえば炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、ホウ酸カリウム、リン酸カリウム、塩化カリウム、硝酸カリウム、硫酸カリウム、酸化カリウム、水酸化カリウム等の無機カリウム化合物、酢酸カリウム、シユウ酸カ

- 4 -

2~3重量%、好ましくは0.5~1.5重量%でかつ第1成分と第2成分中の金属の重量比が $\frac{Ca}{Na+K} \geq 0.5$ 、好ましくは2.0 $\geq \frac{Ca}{Na+K} \geq 0.8$ を満足するように添加される。通常炭素質原料中にはもともとナトリウム化合物、カリウム化合物が金属として(ナトリウム、カリウムの絶対量として)合計0.01~1.0重量%程度、カルシウム化合物が金属として(カルシウムの絶対量として)0.0001~0.1重量%程度含有されており、添加量は炭素質原料中の既存含有量を考慮して決められる。第1成分、第2成分が規定量より少ないと本発明の目的とする効果が得られず、また規定量より多いと活性炭中の灰分が増加して好ましくない。また第1成分に対する第2成分の割合が規定量より小さい場合にも本発明の目的とする効果が得られない。本発明においては、第1成分に対する第2成分の割合が大きくなる程得られる活性炭の直径200μ以下の細孔のうち直径が大きいものが増え、また逆に上記割合が小さくなる程活性炭の直径200μ以下の

- 6 -

細孔のうち直径が小さいものが多くなる傾向がみられる。

本発明においては炭素質原料に第1成分、第2成分を規定範囲内において添加し、これを通常のガス賦活法による活性炭の製造法と同様にして賦活すればよく、たとえば水蒸気、炭酸ガス、酸素ガス、もしくはこれらの二種以上の混合物などの酸化性ガスを用いて通常800°～1300℃で賦活される。

本発明においては粉末炭、粒状炭など種々の形態の活性炭を製造することが可能であるが、粒状炭を製造する場合は通常炭素質原料に結合液を添加して造粒したものを賦活される。この場合、第1成分および第2成分はこれらの一部または全部を結合液と混ぜて添加してもよい。

本発明の方法によつて得られる活性炭は細孔直径200Å以下の細孔容積のうち細孔直径20Å以上の細孔容積が約50%以上(メタノール吸着法による)を占め、通常の方法で得られる活性炭より直径の大きい細孔が多く、したがって分子量

の大きな被吸着物質の吸着に速しており、たとえば原糖の脱色や、都市下水の三次処理など液相吸着に有利に用いられる。

以下に実施例を記載して本発明をより具体的に説明する。

実施例 1

活性炭(200メッシュ通過が80%である粉砕品)100重量部、粘結用パルプ廃液12重量部および水溶液(水8部に炭酸カリウムおよび塩化カルシウムを第1表に示される量で溶かしたもの)を加え、四分式捏和機で30分捏和する。捏和物を皿造粒機で水を結合液として12～16メッシュの粒状物に造粒し、乾燥する。乾燥造粒物を回転数1rpmで回転している内径150mm、長さ250mmの円筒状の回転炉内へ入れ、窒素ガスを5ℓ/分で通じながら300℃から700℃まで5℃/分の割合で升温して揮発物を除去し、炭化する。炭化物を上記回転炉を用いて次の条件で賦活する。

賦活ガス : 水蒸気

- 7 -

賦活温度 : 850℃
炭化物の仕込量 : 150グラム
水蒸気供給量 : 2.4 gr-H₂O/100g 炭化物
炉回転数 : 1rpm
賦活収率 : 40±1% (炭化物より)

このようにして得られた活性炭の細孔容積、吸着能力を第1表に記載する。

第 1 表

試料名		1	2	3
K	原料中の量(%)	0.03	0.03	0.03
	添加量(%)	0.91	0.41	0.41
Na	原料中の量(%)	0.03	0.03	0.03
	添加量(%)	0.11	0.11	0.11
Ca	原料中の量(%)	0	0	0
	添加量(%)	0.22	0.59	0.99
$\frac{Ca}{K + Na}$		0.20	1.04	1.74
細孔容積* (cc/g)	μ_1	0.217	0.152	0.082
	μ_2	0.203	0.211	0.254
	μ_3	0.038	0.077	0.122
吸着能力	ヨード(mg/g)	1105	1027	998
	DBS(%)	81	71	74
	糖液(%)	34	63	66

- 9 -

- 8 -

なお実施例に記載の第1～3表中、

- ①カリウム化合物、ナトリウム化合物、カルシウム化合物はそれぞれ金属量に換算して記載した。
②細孔容積は自動吸着量測定装置(田中科学機械)によりメタノール吸着法により測定し、 μ_1 、 μ_2 、 μ_3 はつぎの範囲の細孔直径を有する細孔容積を示す。

μ_1 : 直径20Å以下細孔容積

μ_2 : 直径20～50Åの細孔容積

μ_3 : 直径50～200Åの細孔容積

- ③吸着能力の試験項目において「ヨード」、「DBS」、「糖液」はつぎの試験法を意味する。

ヨード(ヨード吸着力): JIS K-1474

試料0.5grを100mlの共栓フラスコにとり、これにN/10ヨード溶液50mlを加え、振盪機で15分振盪後遠心分離し、上澄液10ccについてN/10 Na₂S₂O₃で滴定し、ヨード吸着力(mg/g)を算出する。

DBS(DBS吸着力): 試料30mgに200ppm DBS(ドブソルベンゼンスルフォ

- 473 -

- 10 -

ン酸ナトリウム)溶液を50ml加え、1 Brs
振盪機で振盪後、分別し、溶液中の残存DB
S濃度を224mμの吸光度より測定し、初め
に加えた液との濃度差から吸着量を求め、除
去率(%)で算出する。

糖液(糖液脱色力): 標準活性炭の脱色力値
により着色度を規定した糖密混合糖液50°
Brix液50mlに粉砕活性炭150mgを加え、
恒温水槽中で80℃、1時間振盪後、分別し
た色度を測る。

同様に活性炭を加えないで処理した色度に対
して減少量を%で表示する。

実施例 2

実施例1で用いた活性炭に炭酸ナトリウムおよ
び塩化カルシウムを第2表に示す量添加し、実施
例1と同様にして活性炭を得る。

得られる活性炭の細孔容積および吸着能力は第
2表のとおりである。

第 2 表

試料No		4	5	6
K	原料中の量(%)	0.03	0.03	0.03
	添加量(%)	0.42	0.43	0.39
Na	原料中の量(%)	0.03	0.03	0.03
	添加量(%)	0.21	0.24	0.88
Ca	原料中の量(%)	0	0	0
	添加量(%)	0.86	0.49	0.45
$\frac{Ca}{K + Na}$		1.25	0.65	0.34
細孔 容積 (cc/g)	μ_1	0.105	0.171	0.203
	μ_2	0.259	0.221	0.162
	μ_3	0.119	0.064	0.050
吸着 能力	ヨード(mg/g)	1063	1068	1161
	DBS(%)	81	78	72
	糖液(%)	70	59	28

実施例 3

ヤシ殻炭粉砕品(250メッシュ通加:70%)
100部に実施例1で用いた粘結用パルプ廃液
40部を加え、さらに第3表に示す量の炭酸カリ
ウム、塩化カルシウムを添加し、混合物を回分式
捏和機で30分捏和する。以下実施例1と同様に

- 11 -

造粒、炭化、賦活し、活性炭を得る。

得られる活性炭の細孔容積および吸着能力は第
3表のとおりである。

第 3 表

試料No		7	8	9
K	原料中の量(%)	0.54	0.54	0.54
	添加量(%)	0.51	0.04	0.02
Na	原料中の量(%)	0.13	0.13	0.13
	添加量(%)	0.28	0.29	0.26
Ca	原料中の量(%)	0.002	0.002	0.002
	添加量(%)	0.60	0.55	1.22
$\frac{Ca}{Na + K}$		0.41	0.55	1.29
細孔 容積 (cc/g)	μ_1	0.287	0.237	0.081
	μ_2	0.144	0.189	0.262
	μ_3	0.027	0.040	0.116
吸着 能力	ヨード(mg/g)	1140	1119	1027
	DBS(%)	74	78	70
	糖液(%)	17	36	67

代理人 弁理士 松 居 祥 二

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 52 年特許願第 99124 号 (特開昭
54- 33293 号 昭和 54 年 3 月 10 日
発行 公開特許公報 54- 333 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (1)

Int. Cl.	識別記号	序内整理番号
C01B 31/10		7344-4G

手 続 補 正 書



昭和 59 年 7 月 31 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示

昭和 52 年特許願第 99124 号

2. 発明の名称

活性炭の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区道修町2丁目27番地

名 称 (293) 武田薬品工業株式会社

代表者 森 林 育 四 郎

4. 代 理 人

住 所 大阪市淀川区十三本町2丁目17番85号

武田薬品工業株式会社大阪工場内

氏 名 弁護士 (5844) 松 尾 祥 二

東京連絡先 (特許法規定) 電話 278-2219・2218

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。



6. 補正の内容

(1) 明細書第5頁第14行の「ナトリウム」を「
カルシウム」に訂正する。

(2) 同書第5頁第20行の「カリウムの絶対量」
の後に「の総計およびカルシウムの絶対量」を挿
入する。

以 上